

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**







61

Int. Cl.:

C 11 d

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



62

Deutsche Kl.:

23 e, 2

abgegeben am

4 US 3784476

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 1617 232

Aktenzeichen: P 16 17 232.0 (U 14450)

Anmeldetag: 28. November 1967

Offenlegungstag: 18. Februar 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum:

29. November 1966

16. Oktober 1967

33

Land:

Großbritannien

Luxemburg

31

Aktenzeichen:

53496-66

54673

54

Bezeichnung:

Wasch- oder Reinigungsmittel

61

Zusatz zu:

62

Ausscheidung aus:

71

Anmelder:

Unilever N. V., Rotterdam (Niederlande)

Vertreter:

Werth, A. van der, Dr.-Ing.; Lederer, F., Dipl.-Chem. Dr.;  
Patentanwälte, 2000 Hamburg und 8000 München

72

Als Erfinder benannt:

Carter, Peter, Briarfield, Burton, Wirral;  
Eymond, Philip Richard Norman, West Kirby;  
Jones, Thomas Gwilym, Heswall, Wirral; Cheshire (Großbritannien)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 3. 11. 1969

ORIGINAL INSPECTED

2-71 109 808/1960

22/90

707 101 11



PATENTANWAL

DR. ING. A. VAN DER WERTH  
21 HAMBURG-HARBURG  
WILSTORFER STR. 32. - TEL. (0411) 77 06 01

DR. FRANZ LEDERER  
8 MÜNCHEN 8  
LUCILE-GRAHN-STR. 22 - TEL. (0811) 44 06 46

1617232

Case C. 179

München, 24. November 1967  
L/K/

Unilever N.V., Rotterdam, Holland  
=====

Wasch- oder Reinigungsmittel  
=====

Die Erfindung betrifft feste Wasch- oder Reinigungsmittel  
und ein Verfahren zu deren Herstellung.

Es ist häufig schwierig, zufriedenstellend einen Zusatz oder  
ein Hilfsmittel, beispielsweise Fluoresziermittel, Germicide,  
Mittel gegen das Beschlagen oder Trübwerden, Enzyme oder  
Parfüme in eine Wasch- oder Reinigungsmasse einzuverleiben.  
Derartige Zusätze sind nach der normalen Einverleibung an-  
fällig für Zersetzung, Verfärbung, Abtrennung oder Aggregat-  
bildung.

Es wurde festgestellt, daß Zusätze, bei denen diese Probleme  
besonders leicht auftreten und überraschend wichtig sind, aus  
Fluoresziermitteln und Enzymen bestehen. Fluoresziermittel  
verbessern die Aktivität zur Aufhellung, während Enzyme die  
Reinigungskraft einer Reinigungsmasse verbessern.

Es wurde nun festgestellt, daß ein verbessertes, in Teilchen-  
form vorliegendes Wasch- oder Reinigungsmittel mit einem Zu-

BAD ORIGINAL

109808/1960



satzgehalt erhalten wird, falls das Wasch- oder Reinigungsmittel Körnchen oder Granulate enthält, die durch mechanische Bearbeitung eines Gemisches aus einem organischen extrudierbaren Feststoff und dem Zusatz hergestellt wurden. Der Zusatz soll innerhalb der Granulate dispergiert sein.

Aufgrund der Erfindung ergibt sich deshalb ein in Teilchenform vorliegendes Wasch- oder Reinigungsmittel, das Körnchen oder Granulate enthält, die durch mechanische Bearbeitung eines Gemisches aus einem organischen extrudierbaren Feststoff und einem Hilfsmittel oder Zusatz für die Wasch- oder Reinigungsmittelmasse, welches die Aktivität zur Aufhellung, Reinigungswirkung, germicide Aktivität, Aktivität gegen Beschlag oder Trübung und/oder <sup>den</sup> Geruch der Masse verbessert und deren Wirksamkeiten bei direkter Einverleibung in die Masse verschlechtert wird, erhalten wurde.

0,1 bis 50 %, besonders bevorzugt 0,5 bis 20 %, bezogen auf das Gewicht der Granulate oder Körner, bestehen bevorzugt aus dem Hilfsmittel oder Zusatz.

Der Rest der Masse besteht normalerweise aus einem, ein oberflächenaktives Mittel enthaltenden Reinigungsmaterial.

Die Erfindung ist besonders wertvoll für einen Zusatz enthaltende Wasch- oder Reinigungsmittel in Granulat- oder Körnerform, wobei der Rest der Masse aus einem auf der Basis eines

BAD ORIGINAL

109808/1960



Nicht-Seifen-Reinigungsmittels aufgebauten Material besteht. Das nicht aus einer Seife bestehende Reinigungsmittel kann aus einem anionischen, einem nicht-ionischen, einem kationischen oder einem amphoteren oberflächenaktiven Mittel oder Gemischen hiervon bestehen. Der Rest der Masse kann aus einem Material auf der Basis eines Gemisches eines Nicht-Seifen-Reinigungsmittels und Seife oder einem auf der Basis einer Seife bestehenden Material bestehen.

Die Erfindung ist besonders wertvoll für Wasch- oder Reinigungsmittel, bei denen der Rest der Masse, welcher aus einem ein oberflächenaktives Mittel enthaltenden Material besteht, aus einem sogenannten aufgebauten Pulver (built powder) besteht. Zu den vielen, zum Aufbau geeigneten Salzen, die verwendet werden können, gehören kondensierte alkalische Phosphate, alkalische Silicate, Alkalisalze von Äthylendiamintetraessigsäure oder Gemische dieser Salze. Die Granulate enthalten keine derartigen Salze, ausgenommen manchmal in sehr kleinen Mengen, wenn das Salz nicht als Aufbausalt, sondern als Konservierungsmittel wirkt; z.B. kann Natriumäthylendiamintetraacetat so verwendet werden.

Die Granulate bestehen vorzugsweise aus einem Reinigungsmaterial, obwohl sie auch aus einem Nicht-Reinigungsmaterial bestehen können. Sie müssen mit dem Rest der Reinigungsmittelmasse verträglich sein und in einer wäßrigen Lösung der Reinigungsmittelmasse von vorzugsweise 20°C löslich oder mindestens dispergierbar sein.



Die Granulate bilden normalerweise, auf das Gewicht bezogen, 0,2 bis 49 %, vorzugsweise 0,5 bis 10 %, der Reinigungsmittelmasse.

Unter "extrudierbarem Feststoff" ist ein Feststoff gemeint, welcher bei Temperaturen und Drucken extrudierbar ist, bei denen der Zusatz sich nicht zersetzt.

Beispiele für geeignete organische extrudierbare Feststoffe sind Polyglycole, Polyalkylenoxide,  $\alpha$ -Olefinsulfonate mit 12 bis 20 Kohlenstoffatomen, die durch Sulfonierung von  $\alpha$ -Olefinen mit  $\text{SO}_3$  erhaltene Produkte, Natrium-N-Kokosnußfettsäure-N-methyltaurate, Kondensate zwischen Polyäthylenoxyd und Polypropylenoxyd, nicht-ionische oberflächenaktive Mittel und Kondensate von Alkylenoxyden, insbesondere Äthylenoxyd, mit Alkoholen, Alkylphenolen, Amiden, Aminen und Säuren.

Ein besonders bevorzugter organischer extrudierbarer Feststoff besteht aus dem Natriumsalz einer Fettsäure mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen. Die Fettsäure kann verzweigt oder geradkettig sein. Falls die Fettsäure verzweigt ist, enthält ein bevorzugter Bereich der Verbindungen mehr als 70 %  $\alpha$ -Methylcarbonsäuren. Verzweigte Säuren haben häufig bessere Löslichkeitseigenschaften.  $\alpha$ -Methylcarbonsäuren zeigen einen verbesserten biologischen Abbau gegenüber Carbonätsäuren mit gerader Kettenverzweigung.

Weitere Beispiele für geeignete organische extrudierbare Feststoffe sind organische Substanzen, die Feuchtigkeit adsorbieren und quellen, die sogenannten Quellungsmittel, wie z.B.



Stärken (Mais- und Kartoffelstärken), gelatinisierte Stärke, Gelatine und Cellulosederivate.

Das die Granulate oder Körnchen bildende Material kann günstigerweise, wozu vorzugsweise ein Extrudieren angewandt wird, unter Bildung einer physikalischen Form aufgearbeitet werden, die zum Vermischen mit dem Rest der Wasch- oder Reinigungsmittelmasse geeignet ist. Eine besonders bequeme physikalische Form läßt sich am besten als Nadeln beschreiben, jedoch können auch andere Formen, beispielsweise Flocken, Pellets, Rippen und Fäden angewandt werden. Die Granulate können beträchtlich hinsichtlich der Größe variieren. Flocken können z.B. etwa  $1 \text{ cm}^2$  betragen, obwohl sie bevorzugt  $0,4 \text{ cm}^2$  aufweisen, und  $0,05 \text{ mm}$  dick sein. Typische Granulate wiegen bevorzugt  $0,05$  bis  $100 \text{ mg}$ , besonders bevorzugt  $2$  bis  $20 \text{ mg}$ .

Die Granulate können nach irgendeinem geeigneten Verfahren der Bearbeitung des Gemisches aus organischem extrudierbarem Feststoff und Zusatz erhalten werden. Zu geeigneten Verfahren gehören Vermahlen, Pelletisieren, Extrudieren, Granulierung (hierzu gehören, falls das Gemisch geeignet ist, Sprühtrocknung und Sprühkühlung), Ausstanzen und Verpressen.

Eine Abtrennung der Granulate aus dem in Teilchenform vorliegenden Wasch- oder Reinigungsmittel stellt gewöhnlich kein

BAD ORIGINAL

109808/1960



Problem dar, da die Granulate von ähnlicher Größe wie die Teilchen der Masse sind. Falls die Granulate wesentlich kleiner als die Teilchen der Masse sind, kann die Abtrennung ein Problem sein, was jedoch von der Art der Granulate abhängig ist. Mit den Granulaten gemäß der vorliegenden Erfindung werden Abtrennungsprobleme auf einem Minimum gehalten, da die Granulate aus einem organischen, extrudierbaren Feststoff gebildet werden, einem Material, das anders als harte anorganische Teilchen nicht ohne weiteres zur Abtrennung führt.

Beispiele für Granulate sind Nudeln mit einer Länge von 15 mm und einer Breite von 0,5 mm, kleine Tabletten mit einem Querschnitt von 2,5 mm und einer Stärke von 2,5 mm, Floeken von 4 mm Länge und einer Breite und einer Stärke von 0,2 mm und Pellets mit einem Querschnitt von 2,5 mm.

Normalerweise wird ein Hilfsmittel direkt in eine in Teilchenform vorliegende Wasch- oder Reinigungsmittelmasse einverleibt, indem das Hilfsmittel zu der Aufschlammung vor dem Sprühtrocknen oder Sprühkühlen zur Bildung der in Teilchenform vorliegenden Wasch- oder Reinigungsmittelmasse zugesetzt wird. Alternativverfahren zur direkten Einverleibung eines Zusatzes in eine in Teilchenform vorliegende Wasch- oder Reinigungsmittelmasse bestehen in dem Zusatz des Hilfsmittels zu der Masse nach dem Sprühtrocknen, Sprühkühlen oder einem anderen Verfahren zur Granulierung.

BAD ORIGINAL

109808/1960



Stabilitätsprobleme treten häufig bei dem Verfahren zur Aufschlammung und Sprühtrocknung oder Sprühkühlung aufgrund der angewandten Temperaturen und der angewandten Bedingungen auf. Bei Enzymen ist dieses Verfahren nahezu vollständig in der Praxis nicht anwendbar und bei einer Anzahl von Fluoresziermitteln, Germiciden und Parfümen treten große Schwierigkeiten auf. Bei sämtlichen derartigen Stoffen, falls sie fest sind, ergibt sich ein beträchtliches Problem hinsichtlich der Staubbildung; die Stoffe sind üblicherweise sehr aktiv und werden in die Aufschlammung in einem feinzerteilten Zustand einverleibt, der zu einer Gesundheitsgefahr für die befassten Arbeiter führt.

Aufgrund der vorliegenden Erfindung wird es möglich, daß in eine Reinigungsmittelmasse leicht und mit verminderten Gefahren hinsichtlich Dosierung, Abtrennung des Zusatzes oder Aggregation des Zusatzes derartige Zusätze einverleibt werden können. <sup>zu</sup> Zusätzlich/den bereits aufgeführten Vorteilen/ ergibt sich, daß das Zusatzmittel gegenüber Zersetzung aufgrund der Bestandteile in dem restlichen Anteil der Reinigungsmittelmasse geschützt ist.

Die Stabilität bei der Lagerung der Granulate kann weiterhin verbessert werden, indem die Granulate mit einem geeigneten Überzugsmaterial überzogen werden. Das Überzugsmaterial, das auch zur Erzielung eines ansehnlichen Aussehens gefärbt sein kann, muß in Wasser bei einer Temperatur von etwa 20°C löslich



oder dispergierbar sein.

Im allgemeinen müssen sich die Granulate in Wasser von 20°C innerhalb 10 Minuten, vorzugsweise innerhalb 2 Minuten lösen oder dispergieren. Es ist mehr die Lösungsgeschwindigkeit als die absolute Löslichkeit, die wichtig ist. Durch geeignete Wahl der Bestandteile können ohne weiteres leicht wasserlösliche Granulate erhalten werden. Die Löslichkeit in Wasser kann erhöht werden, wenn ein hydrotropes Mittel in das Granulat einverleibt wird. Zu geeigneten Überzugsmaterialien gehören Zucker, nicht-ionische Reinigungsmittel und Polyvinylalkohol. Im letzteren Fall ist bevorzugt in dem Überzugsmaterial ein hydrotropes Mittel enthalten.

Wenn der Zusatz aus einem Enzym besteht - und die Erfindung ist besonders wertvoll für die Einverleibung von Enzymen in eine Reinigungsmittelmasse - hängt die Menge des Enzyms von der enzymatischen Aktivität des speziell verwendeten Enzyms ab. Als einzuverleibende Enzyme können proteolytische, amylolytische oder lipolytische Enzyme und Gemische hiervon eingebaut werden. Insbesondere können proteolytische Enzyme, bevorzugt von bakterieller Herkunft, verwendet werden. Im allgemeinen werden enzymhaltige Granulate in die Wasch- oder Reinigungsmittelmasse in solcher Menge einverleibt, daß das Endprodukt eine Aktivität von  $10^4$  bis  $10^6$  Maltoseeinheiten je kg des Endproduktes, falls amylolytische Enzyme verwendet werden, und 5 bis 20 Ansonseinheiten je kg des Endproduktes, falls proteolytische Enzyme verwendet werden, hat.

BAD ORIGINAL

109809/1960



Die Enzyme werden üblicherweise als sehr feine Pulver, die an irgendeinem anorganischen Material, wie Natriumsulfat, anhaften, zugeführt.

Die Granulate können auch andere Bestandteile, die für eine Wasch- oder Reinigungsmittelmasse günstig sind, enthalten, vorausgesetzt, daß die anderen Bestandteile die Wirksamkeit des Hilfsmittels nicht nachteilig beeinflussen. Die Granulate können so z.B. gefärbt sein.

Insbesondere, falls der Zusatz aus einem Enzym besteht, enthalten die Granulate vorzugsweise eine Verbindung, welche das Enzym stabilisiert oder aktiviert. Beispielsweise können die Granulate eine geringe Menge einer löslichen, Calciumionen enthaltenden Verbindung enthalten; diese Verbindung sollte weniger als 5 Gew.-% der Granulate ausmachen. Es ist selbstverständlich, daß, obwohl die Calciumionen enthaltende Verbindung auch eine anorganische sein kann, dies das Grundmerkmal der Granulate nicht beeinflussen soll, die aus einem organischen extrudierbaren Feststoff gefertigt sind. Beispiele für Verbindungen, die Calciumionen enthalten und verwendet werden können, umfassen Calciumgluconat, -glycinat, -acetat, -butyrat und -chlorid.

Bei amylolytischen Enzymen wurde festgestellt, daß es wichtig ist, daß die Enzyme im reduzierten Zustand gehalten werden; Enzyme, die Gruppen, wie Sulfhydrylgruppen, enthalten, werden



leicht oxydiert. Die Granulate enthalten deshalb bevorzugt eine geringe Menge eines Reduziermittels.

Bei proteolytischen Enzymen wurde festgestellt, daß der pH-Wert der Granulate wichtig ist. Der pH-Wert der Granulate soll hierbei vorzugsweise weniger als 8 betragen.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform für Granulate zwecks Verwendung mit proteolytischen Enzymen bestehen die Granulate aus Seifen, Natriumsalzen von Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, die eine geringe Menge freier Fettsäuren, als Überfettungsmittel enthalten.

Im allgemeinen sind bei Enzymen die bevorzugten organischen extrudierbaren Feststoffe, aus denen die Granulate gebildet werden, nicht-ionisch, und es ist überraschend, daß Granulate, die aus Fettsäureseifen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, die eine geringe Menge freier Fettsäuren enthalten, gebildet sind, so wirksam sind.

Bei sämtlichen Enzymen wurde festgestellt, daß sie gegenüber Feuchtigkeit geschützt werden sollen. Es ist nicht bekannt, wieso das Wasser deren Wirksamkeit beeinflusst, jedoch wird angenommen, daß es hauptsächlich in der Richtung wirkt, daß die Enzyme in Berührung mit schädlichen Mitteln in der Masse gebracht werden. Falls die Granulate aus Seife aufgebaut sind, wurde überraschenderweise gefunden, daß das Wasser in der Seife,  
BAD ORIGINAL



wie sie normalerweise hergestellt wird, nicht sehr nachteilig ist.

Die Erfindung kann auch angewandt werden, um eine verbesserte Reinigungsmittelmasse zu erhalten, welche ein Oxydiermittel und ein Hilfsmittel enthält, welches in Gegenwart eines derartigen Oxydiermittels instabil ist. Beispiele für Oxydiermittel sind Dichlorglycoluril, Trichlorcyanursäure, Hypochlorite, Natriumperborat und Mischungen von Natriumperborat mit Aktivatoren, wie Natrium-p-acetylbenzolsulfonat und Tetracetyläthylendiamin. Die Reinigungsmittelmassen können 5 bis 35 Gew.-% Natriumperborat enthalten.

Parfüme sind im allgemeinen ebenfalls in Gegenwart von einem oder mehr <sup>eren</sup> derartiger Oxydiermittel instabil. Besonders empfindlich sind solche Parfüme, die sich von ätherischen Ölen ableiten. Die bei Anwendung der Erfindung erzielbare Verbesserung ist besonders bedeutsam bei niedrig-siedenden Parfümen und bei Parfümen, die sich von Ölen der Zitrusfrüchte ableiten.

Beispiele für Germicide, die in Gegenwart von einem oder mehreren derartiger Oxydiermittel instabil sind, umfassen 3,4,4'-Trichlorcarbanilid; 3-Trifluormethyl-4,4'-dichlorcarbanilid; 3,5,4'-Tribromsalicylanilid; 3,5,3',4'-Tetrachlor-salicylanilid; 3,5-Dibrom-2'-trifluormethylsalicylanilid; 2,2'-Dihydroxy-3,3',5,5',6,6'-hexachlor-diphenyl-

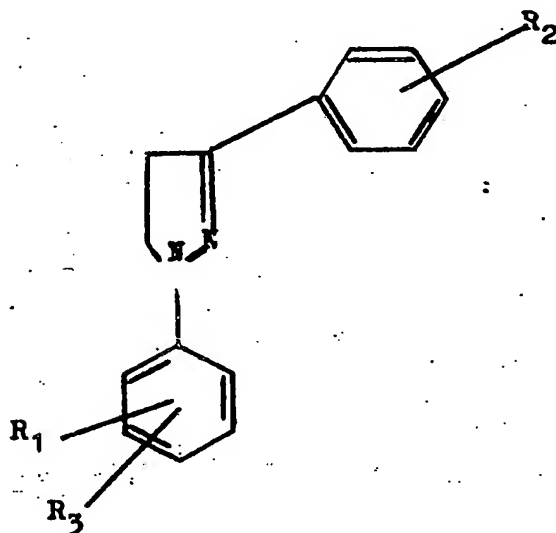


methan; 2,2'-Dihydroxy-3,3',5,5'-tetrachlor/diphenylmethan;  
 2,2'-Dihydroxy-3,3'-dibrom-5,5'-dichlordiphenylmethan; 2,2'-  
 Dihydroxy-3,3',5,5'-tetrachlordiphenylsulfid; 2-Hydroxy-4,4'-  
 dichlordiphenyläther; 2-Hydroxy-4,2',4'-trichlordiphenyläther;  
 2-Hydroxy-3,5,4'-tribromdiphenyläther; Tetramethylthiuram-  
 sulfid und 2-Mercaptopyridin-N-oxyd (Zn-Komplex).

Jegliches Enzym ist in Gegenwart von einem oder mehreren  
 derartiger Oxydationsmittel instabil, jedoch sind amylolytische  
 Enzyme besonders empfindlich.

Beispiele für Fluoresziermittel, die in Gegenwart von einem  
 oder mehreren derartiger Oxydationsmittel instabil sind,  
 umfassen

a) 1,3-Diaryl  $\Delta^2$  pyrazoline der allgemeinen Formel

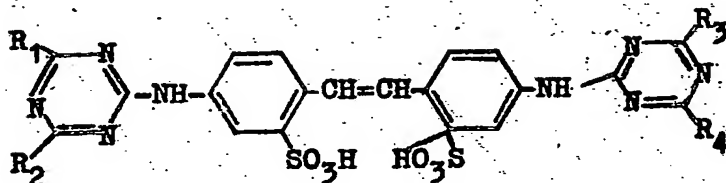


worin  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  gleich oder unterschiedlich sind und bei-  
 spielsweise Wasserstoff- oder Chloratome, Alkyl-, Alkoxy- oder

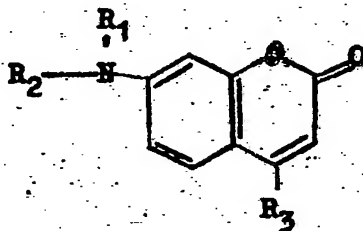


Sulfonamidgruppen bedeuten,

- b) 4,4'-Triazinylaminostilben-2,2'-disulfonsäuren oder deren Salze



- worin  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  gleich oder unterschiedlich sind und beispielsweise Amino-, Alkylamino- oder Alkoxygruppen bedeuten
- c) 7-Alkylaminocumarine, beispielsweise der allgemeinen Formel



- worin  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  gleich oder unterschiedlich sind und beispielsweise Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind,
- d) 7-N-substituierte Chinolone,
- e) 8-Methylumbelliferon,
- f) Natrium-4-[(naphtho-1',2',4'',5'')-1'',2'',3''-triazol-2''-yl]-7-stilben-2-sulfonat und
- g) Fluoreszenzmittel G, siehe nachfolgend.

BAD ORIGINAL



Fluoresziermittel verbessern die Aktivität einer Reinigungsmittelmasse zur Aufhellung anders als die früheren Kläungsmittel, welche die Aufhellungsaktivität vermindern, jedoch deshalb, weil sie das Gelb stärker reduzieren als das Blau, zu einer Verminderung des Gelbstiches der Gewebe führen.

Die Erfindung kann auch zur Erzielung einer verbesserten Wasch- oder Reinigungsmittelmasse angewandt werden, die einen Zusatz enthält, der der Hydrolyse entweder während der Herstellung oder während der Lagerung zugänglich ist. Ein Beispiel für ein der Hydrolyse zugängliches Fluoresziermittel besteht in 1-(p-Methoxycarbonylphenyl)-3-(p-chlorphenyl)- $\Delta^2$ -pyrazolin (Fluoresziermittel C).

Häufig verfärbt ein Hilfsmittel oder Zusatz, wenn es in der normalen Weise in eine Wasch- oder Reinigungsmittelmasse einverleibt wird, die Wasch- oder Reinigungsmittelmasse in der Weise, daß es nicht verwendet werden kann, ganz gleich was seine sonstigen Vorteile sind, da die Farbe für den Verbraucher unannehmbar ist. In diesem Fall findet die Erfindung in der Weise Anwendung, <sup>indem sie es ermöglicht,</sup> daß dieser Zusatz in ein Wasch- oder Reinigungsmittel einverleibt werden kann.

Die Enzyme fallen in diese Kategorie, da sie, wie sie normalerweise vorliegen, eine braune Farbe besitzen, wobei sich diese Farbe üblicherweise bei der Lagerung vertieft.

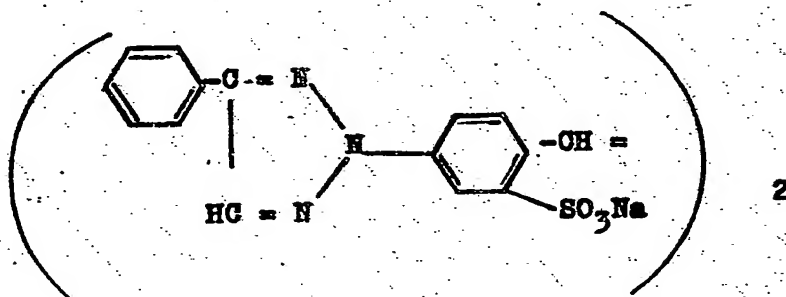
BAD ORIGINAL

109808/1960



Beispiele für Germicide, die Wasch- oder Reinigungsmittel verfärben, sind halogenierte phenolische Germicide, wie z.B. 2,2'-Dihydroxy-3,3', 5,5', 6,6'-Hexachlor-diphenylmethan, 2,2'-Dihydroxy-3,3', 5,5'-tetrachlordiphenylmethan, 2,2'-Dihydroxy-3,3'-dibrom-5,5'-dichlordiphenylmethan, 2,2'-Dihydroxy-3,3', 5,5'-tetrachlordiphenylsulfid, 2-Hydroxy-4,4'-dichlordiphenyläther, 2-Hydroxy-4,2',4'-trichlordiphenyläther und 2-Hydroxy-3,5,4'-tribromdiphenyläther.

Beispiele für Fluoresziermittel umfassen 8-Methylumbelliferon, wobei dieses Fluoresziermittel praktisch vollständig nicht-substantiv für Gewebe ist, und das in der südafrikanischen Patentschrift 66/2892 der Firma Bayer beschriebene Fluoresziermittel (Fluoresziermittel G) der Formel



Wie bereits vorstehend ausgeführt, sind die Probleme bei der Zugabe eines Zusatzes zu der Reinigungsmittelaufschlämmung vor dem Sprühtrocknen oder vor der Sprühkühlung beträchtlich. Die Zugabe des Zusatzes zu der Masse nach dem Sprühtrocknen oder Sprühkühlen stellt keine zufriedenstellende Lösung des Problems dar, da sich der Zusatz absetzt/nicht zufriedenstellend zu dosieren ist.

BAD ORIGINAL

109808/1960



Es wurde nun gefunden, daß, falls der Zusatz zu einem Detergentienpulver in Granulatform gemäß der Erfindung zugesetzt wird, der Zusatz häufig weit wirksamer ist, als wenn er in der normalen Weise, d.h. vor dem Sprühtrocknen oder Sprühkühlen, zugegeben wird.

Die Erfindung ist besonders geeignet für Reinigungsmittelmassen, die ein Hilfsmittel oder einen Zusatz enthalten, der eine sehr geringe Löslichkeit in einer Lösung des Reinigungsmittels besitzt; da Enzyme normalerweise hohe Löslichkeiten in dem Reinigungsmittel besitzen, sind sie keine normalen Beispiele für derartige Zusätze; falls ein Enzym jedoch eine derartige niedrige Löslichkeit hat, ist dieser Gesichtspunkt der Erfindung anwendbar. Unter niedriger Löslichkeit wird eine Löslichkeit von weniger als  $15 \times 10^{-5}$  Gewichtsteile, insbesondere weniger als  $2 \times 10^{-5}$  und speziell weniger als  $1 \times 10^{-5}$  in einer 0,4 %igen wässrigen Lösung des Reinigungsmittels bei 50 °C verstanden.

Beispiele für derartige Germioide umfassen 3,4,4'-Trichlorcarbanilid, 3-Trifluormethyl-4,4'-dichlorcarbanilid und 3,5,3',4'-Tetrachlorsalicylanilid.

Beispiele für derartige Fluoresziermittel umfassen 1-(p-Sulfonamidophenyl)-3-(p-chlorphenyl)- $\Delta^2$ -pyrazolin (Fluoresziermittel A), 1-(m-Chlorphenyl)-3-(p-acetylaminophenyl)- $\Delta^2$ -pyrazolin (Fluoresziermittel B), Fluoresziermittel C, 2,2-Bis-(benzoxazolyl-2'-)-thiophen (Fluoresziermittel D), 1,2-Bis-(5'-methylbenzoxazolyl-

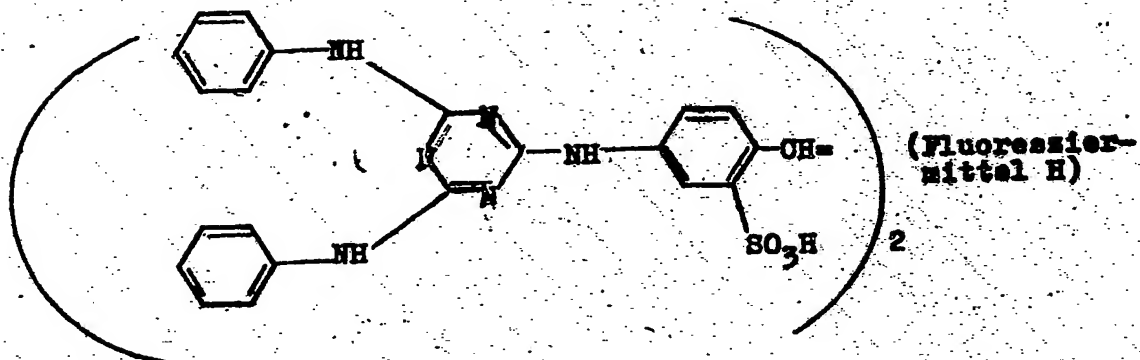
108808/1980

BAD ORIGINAL



2'-)Äthylenz (Fluoreszenzmittel E) und 2-Styrylnaphth-1,2-oxazol (Fluoreszenzmittel F).

Obwohl die Probleme hinsichtlich niedriger Löslichkeit am häufigsten bei Fluoreszenzmitteln, die substantiv für Nylon sind, auftreten, treten sie auch bei Fluoreszenzmitteln, die für Baumwolle substantiv sind, auf, insbesondere wenn das Fluoreszenzmittel zur Verwendung bei niedrigen Temperaturen geeignet sein soll, beispielsweise bei einem Vorwaschmittel. Ein Beispiel für ein derartiges Fluoreszenzmittel, welches für Baumwolle substantiv ist, ist



Es ist schwierig und umständlich, einen Zusatz mit einer niedrigen Löslichkeit in einem ausreichend feinserteilten Zustand, daß er sich leicht löst, sogar in einer Aufschlammung, zu erhalten, um eine geeignete Aktivität zu ergeben. Selbst wenn eine feine Zerteilung erhalten wird, tritt häufig eine Aggregation des Zusatzes bei der Lagerung der sprühgetrockneten Pulver ein. Durch die Erfindung werden derartige Probleme verringert oder vermieden.

109800/1000

BAD ORIGINAL



Wasch- oder Reinigungsmittel, die Fluoresziermittel enthalten, müssen in lichtdichten Kartons gelagert und verpackt werden, da die Fluoresziermittel, wie sie normalerweise in Wasch- oder Reinigungsmittel einverleibt werden, häufig durch das Licht zersetzt werden. Das gleiche Problem tritt bei einigen Enzymen und Germiciden auf, beispielsweise 3,5,4'-Tribromsalicylanilid, 2,2'-Dihydroxy-3,3',5,5',6,6'-hexachlordiphenylmethan, 2,2'-Dihydroxy-3,3',5,5'-tetrachlordiphenylmethan, 2,2'-Dihydroxy-3,3'-dibrom-5,5'-dichlordiphenylmethan, 2,2'-Dihydroxy-3,3',5,5'-tetrachlordiphenylsulfid, 2-Hydroxy-4,4'-dichlordiphenyläther, 2-Hydroxy-4,2',4'-trichlordiphenyläther, 2-Hydroxy-3,5,4'-tribromdiphenyläther. Durch diese Zersetzung wird die Wirksamkeit der Produkte verringert, wenn sie in Glasbehältern aufbewahrt werden, wie es in der Praxis bei vielen Hausfrauen der Fall ist. Dadurch wird auch eine Schädigung bei Wasch- oder Reinigungsmittelpulvern beseitigt, die in transparenten Kunststoffbeuteln wie sie sonst bequem und üblich sind, gelagert werden. Aufgrund der vorliegenden Erfindung werden die Verluste bei der Aussetzung an Licht verringert.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Granulate aus einer Fettsäureseife mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen gebildet, und das Hilfsmittel oder der Zusatz, insbesondere wenn er ein Zusatz mit geringer Löslichkeit ist, wird zu der Seife vor dem üblichen Vermahlen während der Endstufen bei der Herstellung der Seife zugegeben. Das

BAD ORIGINAL

109808/1960



bevorzugte Verfahren zur Herstellung des Gemisches aus Zusatz und Trägermaterial besteht in dem Vermahlen von Schnitzeln des Gemisches; dabei kommt allgemein der Durchgang der Schnitzel zwischen einer Anzahl von Walzen zur Anwendung. Üblicherweise wird das Gemisch einige Male vermahlen, wobei es aus der Mühle in Form von dünnen Rippen herauskommt; beim letzten Arbeitsgang des Mahlverfahrens werden die dünnen Rippen gequetscht, so daß sie eine Krüselung erhalten, um ein Trägermaterial in einer zum Auspressen geeigneten Form zu erhalten.

Das Ausmaß des Vermahlens erwies sich zur Beeinflussung der Verbesserung der Reinigungsmittelmasse als wichtig, die auch von der Kristallstruktur und Größe und Löslichkeit des organischen extrudierbaren Feststoffes des jeweils speziellen Zusatzes abhängig ist.

Aufgrund der Erfindung ergibt sich ein Verfahren zur Herstellung eines teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmittels, welches ein <sup>en</sup> Zusatz enthält, wobei der Zusatz in einem organischen extrudierbaren Feststoff dispergiert ist und dieses Gemisch dann zu Granulaten geformt wird und die Granulate zu einem ein oberflächenaktives Mittel enthaltenden teilchenförmigen Material zugegeben werden.

Aufgrund der Erfindung ergibt sich auch ein Verfahren zur Herstellung eines festen Wasch- oder Reinigungsmittels in

BAD ORIGINAL



Tabletten- oder Barrenform, in dem eine teillochenförmige Wasch- oder Reinigungsmittelmasse, welche einen der vorstehend geschilderten Zusätze enthält, verpreßt wird.

Die zur Verwendung in den Massen gemäß der Erfindung geeigneten Enzyme bestehen aus festen katalytisch aktiven Proteinstoffen, die eine oder mehrere Arten von Verunreinigungen oder Flecken abbauen oder ändern und so bei der Entfernung der Verunreinigungen oder Flecken von dem zu waschenden Gewebe oder Gegenstand unterstützen. Die zur Anwendung im Rahmen der Erfindung geeigneten Enzyme sind solche, die in einem pH-Bereich von etwa 4 bis etwa 12 und bevorzugt in einem pH-Bereich von etwa 7 bis etwa 11 und bei Temperaturen im Bereich von etwa 10 bis etwa 85 °C, bevorzugt von 24 bis 80 °C, aktiv sind.

Hydrolasen, Hydrasen, Oxydoreduktasen und Desmolasen bauen Verunreinigungen zur ihrer Entfernung oder zu ihrer leichteren Entfernung ab und die Transferasen und Isomerasen verändern Verunreinigungen, so daß sie leichter entfernbar werden. Von diesen Klassen werden die Hydrolasen besonders bevorzugt.

Beispiele für handelsübliche Enzymprodukte umfassen Maxatase 40 000, Maxatase 200 000 und Maxatase 300 000 (Koninklijke Nederlandsche Gist-En Spiritusfabriek N.V., Delft, Netherlands), Alcalase und Bakterie Proteinase (Novo Industri, Kopenhagen, Dänemark) und Protease B-400, Protease

BAD ORIGINAL



B-4000, Protease AP und Protease AP 2100 (Schweizerische Ferment A.G., Basel, Schweiz).

Unter den zahlreichen oberflächenaktiven Mitteln, die in den Nicht-Granulatteil der Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß der Erfindung einverleibt werden können, befinden sich Salze, insbesondere Natrium-, Kalium-, Ammonium- und substituierte Ammoniumsalze von natürlichen und synthetischen Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, Salze von Acylaminocarbonsäuren, in denen die Acylgruppe eine Gruppe mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellt, Alkylarylsulfonate, worin die Alkylgruppe verzweigt- oder geradkettig ist und 5 bis 18 Kohlenstoffatome hat, Salze von den durch Sulfonierung von Paraffinen erhaltenen Produkten, Salze von den durch Sulfatierung von Alkoholen erhaltenen Produkten, Salze von den durch Sulfonierung von Olefinen, insbesondere  $\alpha$ -Olefinen erhaltenen Produkten, Kondensationsprodukte von Alkylenoxyden, insbesondere Äthylenoxyd, mit einer hydrophoben Alkyl- oder Arylgruppe, beispielsweise Alkoholen, Phenolen, Säuren, Amiden oder Aminen, langkettige tertiäre Aminoxyde, Phosphinoxyde oder Sulfoxyde, ampholytische oberflächenaktive Mittel, beispielsweise langkettige sekundäre oder tertiäre Amine, worin die lange Kette durch eine anionische Gruppe substituiert ist, zwitterionische oberflächenaktive Mittel, beispielsweise langkettige quaternäre Ammonium- oder Phosphoniumverbindungen oder tertiäre Sulfoniumverbindungen, worin die lange Kette mit einer anionischen Gruppe substituiert ist,



sowie kationische oberflächenaktive Mittel, beispielsweise quaternäre Ammoniumverbindungen, welche mindestens einen langkettigen Substituenten enthalten.

Derartige oberflächenaktive Mittel können einzeln oder in Kombination verwendet werden, und die gegebenen Beispiele belegen lediglich wenige der großen Vielzahl, die verwendet werden kann.

Die Erfindung wird im folgenden anhand der Beispiele erläutert.

BAD ORIGINAL



Beispiel 1

Der Grundansatz der Pulver 1 und 2 weist folgende Zusammensetzung auf:

Natriumdodecylbenzolsulfonat	20 %
Natriumtripolyphosphat	35 %
Natriumsilicat	10 %
Natriumperborat	10 %
Natriumsulfat	22 %
Wasser ergänzt auf	100 %

Pulver 1 enthielt 0,08 % in der konzentrierten Reinigungsmittelaufschlammung vor dem Sprühtrocknen dispergiertes Fluoresziermittel A.

Pulver 2 wurde durch Vermischen eines Pulvers des obigen Ansatzes mit 2 % Fudein, die durch Vermahlen von 4 % Fluoresziermittel A mit Seife hergestellt wurden, erhalten.

Die Ergebnisse der Lagerungsversuche sind in der Tabelle wiedergegeben, in der die relativen Fluoresziermittelwirksamkeiten der Pulver durch einfache Nylonwaschversuche ermittelt wurden, und wobei die Fluoresziermittelwirksamkeit von Pulver 2 unmittelbar nach der Herstellung mit 100 angenommen wurde.

BAD ORIGINAL



Tabelle I

Lagerzeit (Tage)	Fluoresziermittelwirksamkeit	
	Pulver 1	Pulver 2
0	95	100
35	55	98
60	25	96
115	13	92

Aus diesem Versuch ist ersichtlich, daß in Gegenwart von Perborat eine sehr deutliche Verbesserung erhalten wird.

Pulver 1, jedoch nicht Pulver 2, verfärbte sich bei der Lagerung gelblich-grün.

Beispiel 2

In ein Pulver mit dem in der Tabelle des Beispiels 1 angegebenen Ansatz wurden 0,08 % Fluoresziermittel A dadurch eingearbeitet, daß das Fluoresziermittel in die konzentrierte Aufschlämmung vor dem Sprühtrocknen (Pulver 1) dispergiert wurde.

Pulver 2 wies den gleichen Ansatz auf und enthielt die gleiche Menge Fluoresziermittel, jedoch war das Fluoresziermittel in Seifennudeln eingearbeitet, die 0,8 Gew.-% der Gesamtmasse ausmachten.

BAD ORIGINAL

109808/1960



- 25 -

Die Pulver wurden bei 37 °C und 70 % relativer Feuchtigkeit kaschierte Kartons in ~~Schichtkartons~~ gelagert. Die Stabilität des Fluoresziermittels wurde wie in Beispiel 1 geprüft. Die folgenden Ergebnisse wurden erhalten.

Tabelle II

<u>Zeit (Tage)</u>	<u>Pulver 1</u>	<u>Pulver 2</u>
0	100	100
7	91	106
21	80	91
30	76	94
50	41	91
86	5	90

Die Fluoresziermittelwirksamkeit beider Pulver unmittelbar nach der Herstellung waren gleich und wurden als 100 angenommen.

Beispiel 3

In ein Pulver mit folgendem Ansatz:

Natriumdodecylbenzolsulfonat	20 %
Natriumtripolyphosphat	35 %
Natriumsilicat	10 %
Natriumsulfat	22 %
Wasser ergänzt auf	100 %

wurden 0,15 % Fluoresziermittel G in üblicher Weise eingearbeitet, um Pulver 1 zu erhalten: Fluoresziermittel G wurde zu der Aufschlämmung vor dem Sprühtrocknen zugesetzt.

109808/1960

BAD ORIGINAL



10 % Trichlorcyanursäure (TCCS) wurden mit dem Pulver vermischt. Pulver 2 wurde ebenfalls gemäß dem in der obigen Tabelle angegebenen Ansatz hergestellt, und 0,15 % Fluoresziermittel G, bezogen auf das Gewicht des Pulvers, wurden in das Pulver in 2 % Seifennudeln eingearbeitet. 10 % TCCS wurden ebenfalls in das Pulver eingemischt. Die so erhaltenen Pulver wurden bei 37 °C, 70 % relativer Feuchtigkeit in kaschlierten Kartons gelagert. Die Stabilität der Fluoresziermittel wurde geprüft. Die in dem Versuch verwendeten Baumwolltücher wurden 3 x 5 Minuten bei 60 °C unter Verwendung von 0,4 % Pulver und einem Flüssigkeits- zu Tuchverhältnis von 30:1 in der Maschine gewaschen. Die Fluoresziermittelwirksamkeit der Tücher wurde nach Ablauf der 15 Minuten gemessen.

Die folgenden Ergebnisse wurden erhalten:

Tabelle III

Lagerzeit	0	2 Wochen
Fluoresziermittel- wirksamkeit (Pulver 1)	100	17
Fluoresziermittel- wirksamkeit (Pulver 2)	100	96

Die Fluoresziermittelwirksamkeiten beider Pulver unmittelbar nach der Herstellung waren gleich und wurden als 100 angenommen.

Das durch Einarbeitung des Fluoresziermittels G in Form von Nudeln in das Pulver erhaltene Produkt wies den weiteren



Vorteil auf, daß es einwandfrei hinsichtlich des Aussehens war während das Pulver, welches das Fluoresziermittel in normaler Weise eingearbeitet enthielt, gelblich gefärbt und nicht annehmbar war.

#### Beispiel 4

4 % Fluoresziermittel B wurde unter Verwendung eines Walzenabstands von 0,05 mm in Seife eingewalzt und das Gemisch unter Bildung von Nudeln extrudiert. Es wurden genügend Nudeln zu einem Fluoresziermittel-freien Nicht-Seifen-Reinigungspulver des in der Tabelle nach Beispiel 3 (keine TCCS) gegebenen Ansatzes zugegeben, um eine Fluoresziermittelkonzentration von 0,08 %, bezogen auf das Pulver, zu erhalten. (Pulver 1)

Die Fluoresziermittelwirksamkeit wurde unter Verwendung eines einfachen Nylonwaschversuchs bestimmt und mit derjenigen verglichen, die mit dem gleichen Nicht-Seifen-Reinigungsmittel, in das die gewöhnliche feste Form des Fluoresziermittels B in üblicher Weise, d.h. durch Zugabe des Fluoresziermittels B zu der Aufschlämmung eingearbeitet worden war, erhalten wurde. (Pulver 2).

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle IV wiedergegeben.

BAD ORIGINAL

109808/1960



- 28 -

Tabelle IV

Lagerzeit (Tage)	0,08 % Fluoreszier- mittel B /Träger Pulver 1	0,08 % Fluoreszier- mittel B zur Auf- schlammung zugesetzt Pulver 2
	<div> <div>←</div> <div>Fluoreszierungsmittel- wirksamkeit</div> <div>→</div> </div>	
0	100	92
150	100	77

Beispiel 5

Es wurden Seifenmudeln hergestellt, die 4 % Fluoreszierungsmittel B enthielten. Genügend Mudeln wurden zu dem Pulver des in der Tabelle des Beispiels 3 gegebenen Ansatzes zugegeben, um eine Fluoreszierungsmittelkonzentration von 0,15 %, bezogen auf das Pulver, zu erhalten. (Pulver 1).

Zu der Hälfte des Pulvers 1 wurden 10 % Natriumperborat zugesetzt, um Pulver 2 zu ergeben.

Die Pulver 3 und 4 wurden mit dem gleichen Ansatz wie die Pulver 1 bzw. 2 hergestellt, enthielten jedoch keine Mudeln. Es wurden die gleichen Mengen Fluoreszierungsmittel zugegeben jedoch wurden diese der Aufschlammung vor dem Sprühtrocknen zugesetzt.

BAD ORIGINAL

109808/1960



Die entsprechenden Fluoresziermittelwirksamkeiten wurden bestimmt. Tabelle V gibt die Ergebnisse nach Lagerung in <sup>kaschierten</sup> ~~Martons~~ bei 37 °C und 70 % relativer Feuchtigkeit wieder.

Tabelle V

<u>Zeit(Tage)</u>	<u>Pulver 1</u>	<u>Pulver 2</u>	<u>Pulver 3</u>	<u>Pulver 4</u>
0	91	88	100	100
7	91	88	70	60
21	87	86	67	33
30	88	84	65	16

Aus diesen Versuch geht hervor, daß durch Anwendung der Erfindung in Abwesenheit von Perboraten eine gesteigerte Wirksamkeit erreicht wird, und daß in Anwesenheit von Perboraten <sup>sehr</sup> eine deutliche Verbesserung eintritt.

Beispiel 6

Es wurden Pulver entsprechend Beispiel 5 mit der Ausnahme hergestellt, daß die Nudeln 10 % Fluoresziermittel B enthielten. Es wurden genügend Nudeln zugesetzt, um 0,15 % Fluoresziermittel, bezogen auf das Pulver, zu ergeben. Tabelle VI gibt die erhaltenen Ergebnisse wie in Beispiel 5 wieder.

BAD ORIGINAL



Tabelle VI

Zeit (Tage)	Pulver	Pulver + Mudeln	Pulver + Perborat	Pulver + Mudeln + Perborat
0	100	94	100	97
7	85	97	67	90
21	82	93	45	90
56	69	93	21	88
84	66	91	19	85

Beispiel 7

Es wurden Teilchen, die verschiedene Fluoresziernittel und verschiedene Konzentrationen aufwiesen, wie folgt hergestellt. Das Fluoresziernittel wurde als Feststoff zu einer aus Seife, Kokosnußfettsäureäthanolamid, Polyäthylenglykol oder höherem Olefinsulfonat bestehenden Masse zugegeben und durch ein Walswerk unter verschiedenen Einstellungen des Walzenabstands geführt. Ein engerer Walzenabstand ergibt einen gründlicheren Mahlvorgang. Nach dem Vermahlen war das Gemisch zu kleinen Teilchen verarbeitet.

Es wurden Versuche mit den folgenden Gemischen durchgeführt:

- |     |   |   |
|-----|---|---|
| 1.) | Seife mit einem Gehalt an 4,0 % Fluoresziernittel | A |
| 2.) | " " 10,0 % "                                      | " |
| 3.) | " " 4,0 % "                                       | B |
| 4.) | " " 4,0 % "                                       | C |
| 5.) | " " 4,0 % "                                       | D |

BAD ORIGINAL

109808/1960



- 6.) Polyäthylenglykol mit einem Gehalt an 4 % Fluoresziermittel A
- 7.) Höheres Olefinsulfonat mit einem Gehalt an 4,0 %  
Fluoresziermittel A
- 8.) Kokosnußfettsäureäthanolamid mit einem Gehalt an 4,0 %  
Fluoresziermittel A.

Zu einem Fluoresziermittel-freien Nicht-Seifen-Wasch- oder Reinigungspulver wurden ausreichende Mengen der bearbeiteten Fluoresziermittel/Trärgemische zugesetzt, um eine Fluoresziermittelkonzentration von 0,08 %, bezogen auf das Pulver, zu erhalten.

Die Wirksamkeit der Fluoresziermittel in diesen Gemischen wurde durch einen einfachen Nylonwaschversuch ermittelt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle VII wiedergegeben, welche die geschätzten prozentualen Dispersionswirkungen zusammen mit solchen der gleichen Menge an Fluoresziermittel, das zu dem Nicht-Seifen-Reinigungs- oder Waschpulver in normaler fester Form zugegeben wurde, aufweist. Diese Zahlen sind relativ.

Der Ansatz des verwendeten Nicht-Seifen-Reinigungs- oder Waschpulvers wies folgende Zusammensetzung auf:

Natriumdodecylbenzolsulfonat	20 %
Natriumtripolyphosphat	35 %
Natriumsilicat	10 %
Natriumsulfat	22 %
Wasser ergänzt auf	100 %

109808/1960

BAD ORIGINAL



Tabelle VII

Fluoresziermittel/ Trügergemisch	Walzenabstand mm	(inches)	Fluoresziermittel- wirksamkeit
1	0,5	(0,020)	68
1	0,13	(0,005)	80
1	0,05	(0,002)	100
II	2	(0,002)	90
III	3	(0,005)	84
III	3	(0,002)	100
IV	4	(0,002)	100
V	5	(0,003)	100
VI	6	(0,010)	89
VII	7	(0,005)	89
VIII	8	(0,010)	61
normales festes Fluoresziermittel A	-	-	24
" B	-	-	20
" C	-	-	27
" D	-	-	43

Die höchste Wirksamkeit für dieses spezielle Fluoresziermittel wird als 100 angenommen.

(Die Ergebnisse für unterschiedliche Fluoresziermittel sind nicht vergleichbar).

Es sei bemerkt, daß wenn diese Fluoresziermittel zu der Aufschlammung vor dem Sprühtrocknen zugegeben würden, höhere

BAD ORIGINAL

109808/1960



Fluoresziermittelwirksamkeiten erreicht werden könnten, jedoch würde die Gefahr der Zersetzung während des Sprühtrocknens und ebenfalls der Zersetzung und Aggregation während der Lagerung auftreten. Durch die vorliegende Erfindung werden diese Schwierigkeiten auf ein Mindestmaß begrenzt.

#### Beispiel 8

Pulver 1 wies folgende Zusammensetzung auf:

Natriumdodecylbenzolsulfonat	20 %
Natriumtripolyphosphat	35 %
Natriumsulfat	22 %
Natriumsilicat	10 %
Seifenmudeln mit einem Gehalt an 4 Gew.-% Fluoresziermittel B	2 %
Kokosnußfettsäureäthanolamid	2 %
Wasser ergänzt auf	100 %

Pulver 2 hatte den gleichen Ansatz, enthielt jedoch 10 % Natriumperborat.

Pulver 3 enthielt keine Seifenmudeln jedoch die gleiche Menge an Fluoresziermittel B wie Pulver 1 und hatte im übrigen den gleichen Ansatz. Das Fluoresziermittel wurde zu der Aufschlämmung vor dem Sprühtrocknen in einer Dispersion in dem Kokosnußfettsäureäthanolamid zugegeben.

Pulver 4 wies den gleichen Ansatz wie Pulver 3 auf und wurde in ähnlicher Weise hergestellt, enthielt jedoch 10 % Natriumperborat.

109808/1960

BAD ORIGINAL



Tabelle VIII gibt die erhaltenen Ergebnisse wie in Beispiel 5 wieder.

Tabelle VIII

<u>Zeit (Tage)</u>	<u>Pulver 1</u>	<u>Pulver 2</u>	<u>Pulver 3</u>	<u>Pulver 4</u>
0	100	100	100	100
1	100	100	90	84
17	100	90	84	71
36	100	89	79	59
86	100	89	80	50
110	100	86	80	26

Es sei bemerkt, daß die Zugabe des Fluoresziermittels zu der Aufschlammung in einer Dispersion in Kokosnußfettsäureäthanolamid Pulver mit höherer Fluoresziermittelwirksamkeit ergibt, als die Zugabe des Fluoresziermittels direkt zu der Aufschlammung.

Beispiel 9

Beispiel 1 wurde mit der Ausnahme wiederholt, daß beide Pulver 6 % Äthylendiamintetraessigsäure enthielten.

Tabelle IX

<u>Lagerzeit (Tage)</u>	<u>Fluoresziermittelwirksamkeit</u>	
	<u>Pulver 1</u>	<u>Pulver 2</u>
0	95	100
7	75	95
30	34	95
61	10	90

BAD ORIGINAL



Beispiel 10

Beispiel 3 wurde mit der Ausnahme wiederholt, daß die Pulver keine TCCS enthielten und anstelle dessen 10 % Natriumperborat und 6 % Äthylendiamintetraessigsäure enthielten.

Tabelle X

<u>Lagerzeit (Tage)</u>	<u>Fluoresziermittelwirksamkeit</u>	
	<u>Pulver 1</u>	<u>Pulver 2</u>
0	100	100
7	95	100
30	91	98
61	85	96

Beispiel 11Pulver 1

Das Grundpulver entsprach dem der Tabelle in Beispiel 3 und enthielt 0,2 % Fluoresziermittel H, das zur konzentrierten Waschmittelaufschlämmung zugegeben worden war.

Pulver 2

Das Grundpulver entsprach dem der Tabelle in Beispiel 3 und enthielt 0,2 % Fluoresziermittel H, das in Form von Seifennudeln, die 10 Gew.-% Fluoresziermittel enthielten, zugegeben worden war.

sucht.

Keines der Pulver enthielt TCCS. Die Aktivität des Fluoreszierungsmittels wurde mit der in Beisp.3 angewendeten Prüfung bestimmt.

BAD ORIGINAL

109808/1960



Tabelle XI

<u>Lagerbedingungen</u>	<u>Fluoresziermittel</u>	
	<u>Pulver 1</u>	<u>Pulver 2</u>
frisches Produkt	100	100
Produkt nach 2-tägiger Lagerung unter normalem Tageslicht in durchsichtigen Glasflaschen	50	100
Produkt nach 2-tägiger Lagerung unter Lichtausschluß	95	100

Beispiel 12

In ein Pulver der folgenden Zusammensetzung:

	<u>Gew.-%</u>
Natriumtetrapropylenbenzolsulfonat	5,5
Nonylphenol-14 EO	3,0
Natriumseife handelsüblicher Stearinsäure	8,0
Natriumtripolyphosphat	35,5
Natriumsilicat (wasserfrei)	5,0
Natriumsulfat	9,9
Carboxymethylcellulose	1,0
Natriumperborat	22,0
Natriumäthylendiamintetraacetat	0,16
Fluoresziermittel, Parfüm, Wasser usw. ergänzt auf	100 %

BAD ORIGINAL

wurden 1,1 % eines proteolytischen Enzyms, bekannt unter dem Handelsnamen Mexatase S, A) als ein Pulver und B) in Nudeln aus Erdnußölseife, die 5 % des Pulvers ausmachten, eingearbeitet.



Die Seifennudeln hatten eine Dicke von 0,3 mm und eine Länge von 7,5 mm. Die Auflösungsgeschwindigkeit der Nudeln in normalem Leitungswasser bei 20 °C betrug 7 Minuten. Das proteolytische Enzym hatte eine proteolytische Wirksamkeit von 1,5 Anson-Einheiten/g. (Eine Anson-Einheit ist diejenige Menge des proteolytischen Enzyms, die Hämoglobin unter den Standardbedingungen, wie von M.L. Anson in "Journal of General Physiology", Band 22, 1938, Seite 79, beschrieben, mit einer derartigen Anfangsgeschwindigkeit abbaut, daß pro Minute eine Menge an nicht mit Trichloressigsäure ausfällbaren Abbauprodukten erhalten wird, die die gleiche Farbintensität wie 1 Milliäquivalent Tyrosin mit dem Phenolreagenz ergibt). Die beiden Massen A und B wurden bei 30 °C und 80 % relativer Feuchtigkeit in normalen und wachseschichteten Kartons gelagert. Die folgende Tabelle gibt die proteolytische Wirksamkeit nach 1 Woche als %-Gehalt der ursprünglichen Wirksamkeit wieder.

Tabelle XII

	A	B
normaler Karton	20 %	63 %
wachseschichteter Karton	72 %	96 %

BAD ORIGINAL

109808/1960



Beispiel 13

Die gleichen Massen wie in dem vorangehenden Beispiel, die jedoch 1,1 % Maxatase 300 000 (ein proteolytisches Enzym mit einer proteolytischen Wirksamkeit von 1,1 Anson-Einheiten/g) enthielten, wurden in normalen Kartons bei 30 °C und 80 % relativer Feuchtigkeit gelagert. Die proteolytische Wirksamkeit nach einer und zwei Wochen ist in der folgenden Tabelle als %-Gehalt der ursprünglichen Wirksamkeit wiedergegeben.

Tabelle XIII

	<u>A</u>	<u>B</u>
1 Woche	7 %	100 %
2 Wochen	0 %	73 %

Beispiel 14

Kleine etwa 7 mg wiegende Tabletten mit einem Durchmesser von 2,5 mm und einer Stärke von 1 mm wurden durch Verpressen von 80 % Harnstoff und 20 % eines proteolytischen Enzyms mit einer proteolytischen Wirksamkeit von 1,6 Anson-Einheiten/g hergestellt.

Die Auflösungsgeschwindigkeit dieser Tabletten in Leitungswasser bei 20 °C betrug 10 Sekunden.

Ein Wasch- oder Reinigungspulver, das 5 Gew.-% dieser Tabletten enthielt, zeigte keinerlei merkliche Absonderung der



Tabletten in der Masse. Der Verlust an enzymatischer Wirksamkeit während der Lagerung der Masse war erheblich vermindert.

#### Beispiel 15

25 mg wiegende Pellets mit einem Durchmesser von 2,5 mm und einer Länge von 4 mm wurden durch Pelletisieren eines Gemische aus 80 % Harnstoff und 20 % eines proteolytischen Enzyms (1,6 Anson-Einheiten/g) hergestellt.

Die Auflösungsgeschwindigkeit dieser Pellets in Leitungswasser bei 20 °C betrug 1 Minute.

Ein Wasch- oder Reinigungspulver, das 5 Gew.-% dieser Pellets enthielt, zeigte keinerlei merkliche Abtrennung.

#### Beispiel 16

Es wurden etwa 2 mg wiegende Nudeln mit einer Länge von 5 mm und einem Durchmesser von 0,3 mm durch Extrudieren eines Gemische aus 80 % Erdnußölnatriumseife und 20 % eines proteolytischen Enzyms (1,6 Anson-Einheiten/g) hergestellt. Die Nudeln wurden durch und durch mit 0,003 % Monastral Fast Blue gefärbt.

Die Auflösungsgeschwindigkeit in Leitungswasser von 20 °C betrug 30 Sekunden.



Beispiel 17

Es wurden Pulver wie in Beispiel 12 mit der Ausnahme hergestellt, daß

- a) die Nudeln 10 Gew.-% freie  $C_8$ - bis  $C_{22}$ -Fettsäuren enthielten,
- b) die Nudeln ausreichende Mengen Enzym enthielten, um einen Enzymgehalt von 0,63 Gew.-% des Pulvers zu ergeben und
- c) das keine Nudeln enthaltende Pulver 0,58 Gew.-% Enzym aufwies.

Die Pulver wurden wie in Beispiel 12 untersucht. Die Ergebnisse sind im folgenden wiedergegeben.

Tabelle XIV

Lagerzeit (Wochen)	Kartons aus wachsbe- schichteter Pappe		Kartons aus Duplexpappe	
	<u>Enzym in Nudeln</u>	<u>Enzym direkt</u>	<u>Enzym in Nudeln</u>	<u>Enzym direkt</u>
	Enzymgehalt %	Enzymgehalt %	Enzymgehalt %	Enzymgehalt %
0	0,63	0,58	0,63	0,58
1	0,60	0,54	0,68	0,24
2	0,59	0,30	0,56	0,16
3	0,53	0,20	0,50	0,07
4	0,54	0,11	0,49	0,02
6	0,59	0,06	0,29	0,00
8	0,40	0,02	0,10	0,00

Die Tabelle zeigt eindeutig den großen Unterschied bezüglich der Zersetzung des Enzyms, wenn es in Nudeln eingearbeitet ist, und wenn es in Pulverform angewendet wird.

109808/1960

BAD ORIGINAL



**Patentansprüche**  
=====

- 1.) In Teilchenform vorliegendes Wasch- oder Reinigungsmittel, das einen die Aufhellerwirksamkeit, Reinigungskraft, <sup>Anti-</sup>germicide Wirksamkeit, Antibeschlag- oder/Trübungswirksamkeit und/oder den Geruch des Mittels verbessernden Zusatz enthält, dessen Wirksamkeit bei direkter Einarbeitung in die Masse verschlechtert wird, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz in Form von Granulaten, die durch mechanische Bearbeitung eines Gemischs aus einem organischen extrudierbaren Feststoff und dem Zusatz hergestellt wurden, eingearbeitet ist.
- 2.) Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel ausschließlich der Granulate auf der Basis eines Nicht-Seifen-Reinigungsmittels aufgebaut ist.
- 3.) Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Granulate überzogen sind.
- 4.) Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der organische extrudierbare Feststoff ein Salz einer Fettsäure mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen ist.
- 5.) Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der organische extrudierbare Feststoff ein neutralisiertes Produkt der Sulfonierung



eines  $\alpha$ -Olefins mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit  $\text{SO}_2$  ist.

6.) Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz ein Enzym ist.

7.) Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz ein Fluoresziermittel ist.

8.) Verfahren zur Herstellung eines Wasch- oder Reinigungsmittels gemäß Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch des Zusatzes und des organischen extrudierbaren Feststoffs zur Herstellung von Granulaten verarbeitet wird und die Granulate in die Masse eingearbeitet werden.

BAD ORIGINAL



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**